

## 12 Publication Gazette

11 Sho54-64533

13 Publication Date : May 24, Sho54(1979)

21 Application Number : Sho52-131991

22 Application Date : November 2, Sho52(1977)

Title of the Invention: Water-borne Coating Composition

Claim: A water-borne coating composition which is prepared by cross-linking a water soluble or water dispersible film-forming resin having a quarternary anionic base and hydroxyl group in the resin skeletal with a chelate of titanium or zirconium.

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—64533

⑪Int. Cl.<sup>2</sup>

識別記号

⑬日本分類

庁内整理番号

⑭公開 昭和54年(1979)5月24日

C 09 D 5/08

24(3) C 1

7167—4 J

C 09 D 5/00

24(3) C 0

7167—4 J

発明の数 1

C 09 D 7/I2

24(3) A 014

7167—4 J

審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑮水系防食塗料組成物

⑯特 願 昭52—131991

⑰出 願 昭52(1977)11月2日

⑱発 明 者 磯崎理

平塚市東八幡4丁目17番1号

関西ペイント株式会社技術本部

内

⑲発 明 者 児玉俊一

平塚市東八幡4丁目17番1号

関西ペイント株式会社技術本部

内

⑳出 願 人 関西ペイント株式会社

尼崎市神崎365番地

明 細 書

1 発明の名称

水系防食塗料組成物

2 特許請求の範囲

樹脂骨格中に第4級オニウム塩基と水酸基を有する水溶性あるいは水分散性の被膜形成性樹脂を、チタン又はジルコニウムのキレートで架橋することを特徴とする水系防食塗料組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明は水系防食塗料組成物に関する。さらに詳しくは、樹脂骨格中に第4級オニウム塩基と水酸基を有する水溶性あるいは水分散性の樹脂を、金属キレート化合物で架橋させ、防食性のすぐれた被膜を形成する水系防食塗料組成物に関する。

従来、水溶性あるいは水分散性樹脂として、界面活性剤を使用したエマルジョン、カルボキシル基の中和によるアニオン型水溶性樹脂、アミノ基の中和によるカチオン型水溶性樹脂、あるいは、それらを組合せた水分散性樹脂等が開発されており、種々の用途で実用化されている。

これらの樹脂からは、電着のような特殊な塗装法以外では、樹脂骨格中の極性基のゆえに、防食性のすぐれた被膜は得られ難く、防錆顔料の多量添加等で防食性を向上させている状態である。この種の水溶性樹脂中に含まれる官能基をチタンやジルコニウムのキレートで架橋させる方法も知られているが、前述のように、カルボキシル基やアミノ基が多量に導入されているため架橋被膜の親水性が高く、防食性は溶剤可溶型樹脂にくらべて劣るものである。

本発明者らは、これらの点に着目して、水希釈性樹脂の防食性の向上に関して研究した結果、第4級オニウム塩基によって水溶性あるいは水分散性にした水酸基を有する樹脂を、チタン又はジルコニウムのキレートで架橋させることによって、著しく防食性にすぐれた被膜が得られることを発見し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、樹脂骨格中に第4級オニウム塩基と水酸基を有する水溶性あるいは水分散性の被膜形成性樹脂を、チタン又はジルコニウムの

キレートで架橋することを特徴とする水系防食塗料組成物を要旨とするものである。

本発明において、樹脂骨格中に第4級オニウム塩基を導入する場合、カルボキシル基のアミン中和型、アミノ基のカルボン酸中和型等にくらべ10分の1から8分の1程度の導入量で、樹脂を十分に水酸化あるいは水分散化でき、しかも該オニウム塩基は高温焼付けによって分解させることができるので、在来の水性樹脂より耐水性、防食性のすぐれた被膜を得ることができる。この樹脂をチタン等の金属キレートで架橋させた被膜は、吸水率が低く、また、金属素地との界面に吸着層を形成するので、防食性が格段と向上する。さらに、オニウム塩基自体も防食性インヒビターとして働くので、オニウム塩基を有する樹脂とチタンあるいはジルコニウムキレートの組み合わせより得られた被膜は、非常にすぐれた防食性を示すのである。

本発明でいう樹脂骨格中に第4級オニウム塩基と水酸基を有する水溶性あるいは水分散性の樹脂

は、以下の8種類の方法で合成される。

1. 樹脂骨格中に水酸基とハロゲン基を有する樹脂と第8級アミン、第8級ホスフィンもしくは第8級スルフィドとの反応。

(80~180℃で1~24時間反応)

2. 樹脂骨格中に水酸基と塩基性第8級窒素原子、リン原子もしくは第8級イオウ原子を有する樹脂と、低分子量モノハロゲン化合物との反応。(1.と同様な反応条件)

3. エポキシ基を有する樹脂と、第8級アミン、第8級ホスフィンもしくは第8級スルフィドの塩との反応。(1.と同様な反応条件)

樹脂骨格中に水酸基とハロゲン基を有する樹脂としては、たとえばノイマーM(理研ビタミン会社製、商品名)共重合体、ハロゲン化脂肪酸変性アルキド樹脂等がある。第8級アミンとしては、たとえばN-メチルピペリジン、トリローブチルアミン、トリエチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、ピリジン、ピコリン、ルチジン

等があり、第8級ホスフィンとしては、たとえばトリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等がある。また、第8級スルフィドとしては、たとえば硫化ジエチル、硫化ジプロピル、硫化ジブチル、硫化ジフェニル、硫化ジベンジル、チオジエタノール等がある。

樹脂骨格中に水酸基と塩基性第8級窒素原子を有する樹脂としては、たとえばポリアミド樹脂、ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体等があり、また、水酸基と第8級イオウ原子を有する樹脂としては、たとえばエポキシ樹脂とメルカプタンの付加物等がある。低分子量のモノハロゲン化合物としては、たとえばベンジルクロライド、ベンジルブロマイド、炭素数2~15のアルキルクロライド、アルキルブロマイド等がある。

エポキシ基を有する樹脂としては、たとえばビスフェノールA型エポキシ樹脂(シエル化学会社製、商品名エピコートなど)、ジグリシジルエステル型エポキシ樹脂、脂肪族ジグリシジルエーテ

ル型エポキシ樹脂、グリシジルメタアクリレート共重合体、エポキシ化油、エポキシ化ポリブタジエン等がある。第8級アミン塩等をつくるための酸としては、たとえば硫酸、乳酸、酢酸、プロピオン酸、塩酸、りん酸等が用いられる。

本発明において、第4級オニウム塩基は、通常樹脂1部中2モル~0.1モルの範囲で導入され、樹脂を水酸化もしくは水分散化することができる。

本発明におけるチタン又はジルコニウムのキレートは特に水溶性である必要もなく、たとえばトリエタノールアミン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ダイアセトンアルコール、アセチルアセトン等とアルコキシチタン又はアルコキシジルコニウムとのキレート化合物が用いられる。

上記のキレート化合物は、第4級オニウム塩基と水酸基を有する樹脂100重量部に対し、通常1~80重量部添加される。所望によって、この組成物に公知の防錆顔料(たとえばクロム酸塩)、着色顔料、体質顔料、防錆剤等を配合しても何等差支えない。また、キレート化合物による架橋を

補う意味で、たとえばブロックイソシアネート、水溶性アミノ樹脂等水酸基と反応する化合物を併用することもできるし、本発明における被膜形成性樹脂と相溶性のよい他の水溶性もしくは水分散性樹脂を必要に応じて添加することも可能である。

以上の組成よりなる本発明の塗料組成物を金属面に塗布し、常温放置あるいは80～300℃の焼付けによって架橋させた被膜は、すぐれた防食性を示す。

本発明の塗料組成物は、従来公知の塗装方法を用いて容易に塗布することができるが、カチオン電着塗装法によって塗装することも可能である。

以下に実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明する。なお例中、部は重量部、%は重量%を表わす。

#### 実施例1

分子量約10000のノイマーM共重合体のブタノール70%溶液800部に、トリフェニルフォスフィン80部を加え、80℃で24時間攪拌しながら反応させた。反応後この溶液に蒸留水を加

るよう塗布した後、室温で24時間放置し試片とした。この試片をソルトスプレーに10日間かけた所、クロスカット部の腐食巾は最大8mmであった。

#### 実施例2

エビコートφ1001(シエル化学会社製)のメチルセロソルブアセテート、50%溶液100部に、トリエチルアミン/塩酸の塩を5部加え、130℃で24時間反応させた。この反応物に蒸留水を加え、20%固型分まで希釈したところ粘度Bの乳白色の水溶液が得られた。この水溶液100部に対し、アセト酢酸エチル/テトラブチルジルコネートキレート1部添加し、ミガキ軟鋼板に約20μの膜厚になるよう塗布した後、190℃で20分間焼付けた。この試片をソルトスプレーに10日間かけた所、クロスカット部の腐食巾は最大8mmであった。

#### 比較例1

エビコートφ1001のメチルセロソルブアセテート50%溶液100部にジイソプロピルアミン

え、40%固型分まで希釈すると、乳白色の粘度P(ガードナー泡粘度計、以下の例についても同様)の溶液が得られた。この溶液100部に対し、トリエタノールアミン/テトラブチルチタネートキレートを1部加え、ミガキ軟鋼板に約20μの膜厚になるよう塗装した。ついで、これを150℃で80分間焼付けて試片とした。この試片に素地に達するクロスカットを入れ、ソルトスプレー(JIS Z2871による。以下同じ)に10日間かけた所、クロスカット部の腐食巾は最大8mmであった。

#### 実施例3

ポリアミド樹脂であるトーマイド225X(富士化成工業会社製、商品名)100部に8-ブローモイソプロパノール10部を加え、150℃で24時間反応させた。この反応物に蒸留水を加え、40%固型分まで希釈した所、粘度Bの透明な水溶液が得られた。この溶液100部に対し、8部のアセチルアセトン/テトラエチルチタネートキレートを加え、ミガキ軟鋼板に約20μの膜厚にな

るよう塗布した後、130℃で18時間反応させた。この反応物に蒸留水を加え、20%固型分まで希釈したところ、粘度F～Gの白色の溶液が得られた。この溶液100部に対し、アセト酢酸エチル/テトラブチルジルコネートキレートを1部添加し、ミガキ軟鋼板に約20μの膜厚になるよう塗布し、190℃で20分間焼付けて試片とした。この試片をソルトスプレーにかけた所、8日後に被膜が全面ハクリした。

#### 比較例2

実施例3の粘度Bの水溶液100部にキレート化合物のかわりに水溶性メラミン樹脂「サイメルφ870」(三井東圧化学会社製、商品名)を5部加え、ミガキ軟鋼板に約20μの膜厚になるよう塗布した後、190℃で20分間焼付けて試片とした。この試片をソルトスプレーに10日間かけた所、クロスカット部の腐食巾は8～10mmであった。

特許出願人(140) 関西ペイント株式会社